

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324707

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/52

C08F 2/34

C08F 36/04

(21)Application number : 10-142097

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 11.05.1998

(72)Inventor : WINDISCH HEIKE DR
SYLVESTER GERD DR
TAUBE RUDOLF
MAIWALD STEFFEN DR

(30)Priority

Priority number : 97 19720171 Priority date : 14.05.1997 Priority country : DE

(54) RARE EARTH COMPOUND AND USE USING THE SAME AS CATALYST FOR POLYMERIZATION OF UNSATURATED COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition useful as a catalyst in polymerizing an unsaturated compound, especially a conjugated dienes in a solution and vapor phase by including a specific allyl complex of rare earth.

SOLUTION: This catalyst containing an allyl complex of rare earth as a base is represented by the formula; $[(C_3R_1)_5rM_1(X)_2-r(D)_n]^+ [M_2(X)_p(C_6H_5-qR_2q)_4-p]^-$ [M1 is an element selected from rare earth trivalent elements whose atomic numbers are 21, 39 and 57 to 71; X is an anion; D is a neutral donor ligand; M2 is the group IIIb element of the periodic table; R1 is H, etc.; R2 is fluorine, etc.; (n) is 0-10; (p) is 0-3; (q) is 1-5; (r) is 1-2]. The catalyst of the formula is obtained by reacting a compound represented by the formula; $(C_3R_1)_5sM_1(X)_3-s(D)_n$ [(S) is 1-3] with a compound, etc., represented by the formula $M_2(X)_m(C_6H_5-qR_2q)_3-m$ [(m) is 0-2] in 1:(0.1-10) molar ratio in an inert solvent and/or a diluent at -80 to 140° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324707

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/52

2/34

36/04

識別記号

F I

C 0 8 F 4/52

2/34

36/04

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-142097

(22) 出願日 平成10年(1998)5月11日

(31) 優先権主張番号 1 9 7 2 0 1 7 1 . 7

(32) 優先日 1997年5月14日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESSELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ハイケ・ビンディツシュ

ドイツ51429ベルギツシュグラートバッ
ハ・フオンタネシユトラーセ9

(72) 発明者 ゲルト・ジルフェスター

ドイツ51375レーフエルクーゼン・アンデ
アシユタインリユツチュ5アー

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

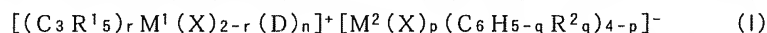
(54) 【発明の名称】 希土類化合物およびそれらを不飽和化合物重合用触媒として用いる使用

(57) 【要約】

* 合用触媒として用いる使用。

【課題】 希土類化合物およびそれらを不飽和化合物重 *

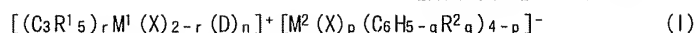
【解決手段】 本発明は、一般式



で表される、希土類のアリル錯体を基とする新規な触
媒、この新規な触媒の製造、そしてこれを不飽和化合

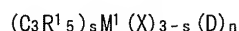
物、特に共役ジエン類の溶液および気相重合で用いるこ
とに関する。

【特許請求の範囲】

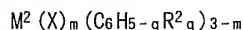


〔式中、 M^1 は、原子番号が21、39、57から71の希土類の三価元素を表し、 X は、同一もしくは異なり、アニオンを表し、 D は、同一もしくは異なり、中性の供与体配位子を表し、 M^2 は、元素周期律表（P T E）〔F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 第4版, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985〕のI I I b族元素を表し、 R^1 は、同一もしくは異なり、水素、任意にヘテロ原子を1つ以上含んでもよくて線状もしくは分枝していてもよい飽和もしくは一不飽和もしくは多不飽和 C_1-C_{30} アルキル基もしくは C_5-C_{30} シクロアルキル基を表すか、任意にヘテロ原子を1つ以上含んでもよくて任意にC原子数が1から30のアルキル、アルキニルもしくはアルケニル基でか或は炭素原子数が6から30のフェニル基で一置換もしくは多置換されていてもよくそして炭素原子数が6から30の他の芳香族化合物と一緒に縮合していてもよい C_6-C_{30} アリール基を表すか、或はC原子数が1から30のアルキル、アルケニルもしくはアルキニル基でか或はC原子数が6から30のフェニル基で置換されているシリル基を表し、 R^2 は、同一もしくは異なり、フッ素原子、または炭素原子数が1から10のフルオロアルキル基を表し、 n は、0から10の任意数を表し、 p は、0から3の任意数を表し、 q は、1から5の任意数を表し、そして r は、1から2の任意数を表す〕で表される、希土類のアリル錯体を基とする触媒。

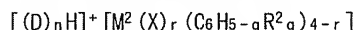
【請求項2】 請求項1記載の触媒を製造する方法であって、式（I I）



〔式中、 R^1 、 M^1 、 X 、 D および n は、第1項に記述した意味を有する〕で表される化合物と式



で表される化合物または式



で表される化合物〔式中、 M^2 、 X 、 R^2 、 D 、 n 、 p および q は、第1項に記述した意味を有し、 m は、0から2の任意数であり、そして s は、1から3の任意数である〕を、化合物（I I）：化合物（I I I）または（I V）のモル比を1：0、1から10にして、不活性溶媒および／または希釈剤中、-80から140℃の温度で反応させることを特徴とする方法。

【請求項3】 不飽和化合物、特に共役ジエン類を溶液中および気相中で重合させるための請求項1記載触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、触媒、その製造方法、そしてこれを不飽和化合物、特に共役ジエン類の溶液および気相重合で用いることに関する。

【0002】自動車のタイヤおよび他のゴム製品の製造

【請求項1】 式（I）

(I)

でシス-1, 4-単位を高い比率で含むポリブタジエンが長年に渡って産業規模で製造されてきていて用いられている。この重合は極めて多様な触媒系を用いて液相中で行われている。シス-1, 4-単位を高い比率で含むポリブタジエンの製造で特に有利に用いられている1つの触媒系がヨーロッパ特許第11184号に記述されている。そこに記述されているブタジエン溶液重合用触媒系は希土類のカルボン酸塩とアルミニウムアルキルとハロゲン含有ルイス酸から成る。他方、ヨーロッパ特許第677357号に記述されている、1, 4-ポリジオレフィンを溶液中で製造するための希土類の無機塩を基とするチーグラ-ナッタ（Ziegler-Natta）系には、ハロゲンを含まない有機アルミニウム化合物に加えて、部分および／または完全フッ素置換されている有機ホウ素ルイス酸が含まれている。また、ブタジエンの重合で1, 4-シス二重結合を高い含有量で与えるには希土類のアリル錯体が適切な触媒であり、これに関してそれを共触媒、好適にはアルモキサン類（alumoxanes）類と組み合わせて非極性溶媒、例えばトルエンおよびn-ヘプタンなど中で用いることも公知である〔R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, Makromol. Symp. 89(1995)393-409〕。

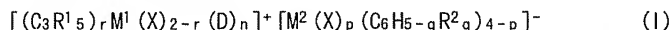
【0003】共役ジエン類の重合を溶液中で行うと、生じたポリマーから未反応のモノマーおよび溶媒を分離している間に排出される空気および廃水を通して低分子量の化合物が環境の中に入り込む可能性があり、従ってそれを処分する必要があると言った欠点が生じる。加うるに、溶媒を多量に用いる必要がありかつ高いエネルギーコストをかけてそれを分離する必要がある。この溶媒は一般に可燃性で容易に発火し、従って潜在的な危険性を構成する。

【0004】近年、特にポリエチレンおよびポリプロピレンの製造では気相方法が特に有利であることが確認され、産業的に幅広く用いられるようになってきた。気相方法の利点は特に溶媒を用いる必要がないことで排気および廃水汚染の度合いが低くなり得る点である。

【0005】溶液重合で用いるに適切なチーグラ-ナッタ系（これはチタン、コバルト、ニッケルまたはネオジムを基とする）は多様であるのに比較して、共役ジエンの気相重合、特にポリブタジエンの製造で今までに知られている触媒系は僅かのみである。共役ジエン、特にブタジエンの重合を気相中で行うことを可能にする触媒系は、ドイツ特許第4334045号、ヨーロッパ特許第727447号およびWO 96/31543に初めて記述された。そこに記述されている触媒は、希土類の化合物と有機アルミニウムルイス酸と無機支持体を基とするチーグラ-ナッタ触媒から成る。WO 96/31544に記述されている別の触媒系は、アルミニウム

含有有機金属ルイス酸と組み合わせる不活性な無機支持体材料に支持させた希土類のアリル化合物から成る。このような触媒を気相で用いると特に高い 1, 4-シス二重結合含有量を有するポリマーが得られる。しかしながら、このような触媒系では、それらの全部で、非常に高い活性を示す触媒を得るには共触媒として有機アルミニウム化合物を非常に多量に用いる必要がある。

【0006】希土類のアリル錯体、特にネオジウムおよびランタンのトリス（アリル）錯体の場合、このような錯体を共触媒の添加を伴わない限定（defined）触媒として用いて芳香族溶媒中のブタジエン重合を触媒させると、このような触媒が示す活性は低く、生じるポリマーが含む二重結合は主に 1, 4-トランス二重結合であることは公知である。このような錯体を重合で用いた時に 1, 4-シスブタジエンが生じるのは、共触媒、好適にはメチルアルモキサンを存在させた場合のみである[R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann; J. Organomet. Chem., 513(1996)49-6 *]



〔式中、M¹は、原子番号が21、39、57から71の希土類の三価元素を表し、Xは、同一もしくは異なり、アニオンを表し、Dは、同一もしくは異なり、中性の供与体配位子を表し、M²は、元素周期律表（P T E）[F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 第4版, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985]のIIIB族元素を表し、R¹は、同一もしくは異なり、水素、任意にヘテロ原子、例えばN、P、OまたはSなどを1つ以上含んでもよくて線状もしくは分枝していてもよい飽和もしくは一不飽和もしくは多不飽和C₁-C₃₀アルキル基もしくはC₅-C₃₀シクロアルキル基を表すか、任意にヘテロ原子を1つ以上含んでもよくて任意にC原子数が1から30のアルキル、アルキニルもしくはアルケニル基でか或は炭素原子数が6から30のフェニル基で置換もしくは多置換されていてもよくて炭素原子数が6から30の他の芳香族化合物と一緒に縮合していてもよいC₆-C₃₀アリール基を表すか、或はC原子数が1から30のアルキル、アルケニルもしくはアルキニル基でか或はC原子数が6から30のフェニル基で置換されているシリル基を表し、R²は、同一もしくは異なり、フッ素原子、または炭素原子数が1から10のフルオロアルキル基を表し、nは、0から10、好適には0から5の任意数を表し、pは、0から3、好適には0から2の任意数を表し、qは、1から5、好適には2から5の任意数を表し、そしてrは、1から2の任意数を表す〕で表される、希土類のアリル錯体を基とする触媒に関する。

【0010】好適には、M¹が、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウム、または元素ランタン、セリウム、プラセオジウムまたはネオジウム、最も好適にはランタン、プラセオジウムまたはネオジウムの少なくとも1つ

*1]。一般に知られるように、アルモキサン類は構造が未確定ないろいろな化合物の動的な混合物で、炭化水素中の溶液として商業的に入手可能な形態における貯蔵寿命は限られた期間のみである[“Alumoxanes”, Macromolecular Symposia 79(1995)]。

【0007】従って、本発明の目的は、不飽和化合物、特に共役ジエン類、例えばブタジエンなどを重合させる溶液および気相重合で共触媒を伴わない限定化合物として用いるに適切な触媒を提供することであった。

【0008】驚くべきことに、希土類を基とする構造的に限定されたカチオンと相当するアニオンを含む構造的に限定された希土類のアリル錯体は不飽和化合物、特に共役ジエン類、例えばブタジエンなどの重合で共触媒の添加を伴うことなく以前に知られていた触媒に比較して一定の 1, 4-シス選択性レベルで高い触媒活性を達成するに適切であることをここに見出した。

【0009】従って、本発明は、式（I）

を少なくとも10重量%、好適には30重量%含む希土類元素の混合物を表し、Xが、式C₃R¹₅で表されるアリル基、例えばC₃H₅、C₃H₄(1-Me)、C₃H₄(2-Me)、C₃H₃(1, 3-Me)₂またはC₃H(1, 1', 3, 3'-Me)₄など、ハライド、例えばF、Cl、BrまたはIなど、式O₃S R¹またはO₃S R²で表されるスルホネート、例えばO₃S C F₃など、式N R¹₂で表されるアミド、例えばN P h₂、N(C₂H₄NMe₂)₂、N(C₂H₄OMe)₂、N(S i Me₃)₂またはN(S i HMe₂)₂など、式N C₅R¹₅で表されるピリジル、例えばN C₅H₄(2-C₂H₅NMe₂)など、式N₂C₁₀R¹₈で表されるジピリジル、例えば(2, 2'-N C₅H₄)₂など、式N₂C₃R¹₃で表されるピラゾレート、例えばN₂C₃H(3, 5-P h)₂、N₂C₃H(3-Me)(5-P h)、N₂C₃H(3, 5-tert-B u)₂など、式R¹B(N₂C₃R¹₃)₃で表されるピラゾリルボレート、例えばH B(N₂C₃H₃)₃またはH B(N₂C₃H(3, 5-Me)₂)₃など、式(R¹N)₂C R¹で表されるベンズアミジネート、例えば(Me₃ S i N)₂C P h、(Me₃ S i N)₂C C₆H₄-(4-Me)または(Me₃ S i N)₂C C₆H₄-(4-OMe)など、式O R¹で表されるアルコールもしくはフェノラート、例えばO C(tert-B u)₃、O C(tert-B u)₂P hまたはO C₆H₂(2, 6-tert-B u)₂(4-Me)など、式O S i R¹₃で表されるシロキサン、例えばO S i(tert-B u)₃またはO S i(P h)₃など、式S R¹で表されるチオラート、例えばS C₆H₃(2, 6-tert-B u)₂など、式C₅H_rR¹_{5-r}〔式中、rは0から5に等しい〕で表されるシクロペンタジエニル、例えばC₅H₅、C₅Me₅、C₅P h₄H、C₅B z₅、C₅H₄-t r e t-B u、C₅H₄MeまたはC₅H₃(S i Me₃)₂な

5

ど、式 $C_9H_7-sR^1_s$ [式中、 s は0から7に等しい]で表されるインデニル、例えば C_9H_7 または $C_9H_4Me_3$ など、式 $C_{13}H_9-tR^1_t$ [式中、 t は0から9に等しい]で表されるフルオレニル、式 $C_6H_rR^{15-r}$ で表されるフェニル、炭素原子を1から20個含む分枝もしくは未分枝の第一、第二もしくは第三アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基、例えば CH_3 、 CMe_3 、 CH_2Ph 、 $CH_2(C_6H_4(4-Me))$ 、 $CH(SiMe_3)_2$ 、 $CH_2(SiMe_3)$ 、 $CCSiMe_3$ または $CCPh$ [ここで、 R^1 および R^2 は、この上に記述した意味を有する]などを表し、 D が、元素周期律表のVbもしくはVIb族の同一もしくは異なる供与体原子、例えばN、P、OまたはSなどを1個、2個または3個含むかつ炭素原子数が1から20の未分枝、分枝もしくは環状脂肪族もしくはオレフィン系第一、第二もしくは第三アルキル基または炭素原子数が6から20の未置換もしくは置換芳香族基を含む中性の供与体配位子、例えば式 $R^1O\{(CR^1_2)_qO\}_nR^1$ で表される配位子、例えば CH_3OCH_3 、 $C_2H_5OC_2H_5$ 、 $(i-C_3H_7)O(i-C_3H_7)$ 、 $CH_3O(i-C_3H_7)$ 、 $(n-C_4H_9)O$ 、 $(n-C_4H_9)_2O$ 、 $CH_3O(C_2H_4)OCH_3$ または $CH_3O(C_2H_4)O(C_2H_4)OCH_3$ など、式 $O(CR^1_2)_n$ で表される配位子、例えば OC_4H_8 または OC_4H_7Me など、式 $R^1_2N\{(CR^1_2)_qNR^1\}_nNR^1_2$ で表される配位子、例えば $N(CH_3)_3$ 、 $N(C_2H_5)_3$ 、

6

$N(i-C_3H_7)_3$ 、 $NPh(CH_3)_2$ 、 $NPh_2(CH_3)$ 、 $(CH_3)_2N(C_2H_4)N(CH_3)_2$ または $(C_5H_{10})N(C_2H_4)N(C_5H_{10})$ など、式 $S(CR^1_2)_n$ で表される配位子、例えば SC_4H_8 、 SC_4H_7Me など、またはC原子数が2から40のオレフィンもしくは芳香族基を含む中性の炭化水素、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,4-ヘキサジエン、1,5-ジメチルヘキサ-2,4-ジエン、 C_6H_6 、 C_6H_5Me 、 $C_6H_3Me_3$ または C_6Me_6 [ここで、 R^1 、 q および n は、この上に記述した意味を有する]などを表し、そして M^2 が、ホウ素またはアルミニウムを表す、式(I)で表される化合物を用いる。

【0011】式(I)の好適な R^1 および R^2 基の例は、H、 CH_3 、 C_2H_5 、 $n-C_3H_7$ 、 $i-C_3H_7$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $i-C_4H_9$ 、 $C(tert-Bu)_3$ 、 $CH(tert-Bu)_2Ph$ 、 CH_2Ph 、 C_6H_5 、 $C_6H_4(4-Me)$ 、 $C_6H_4(4-OMe)$ 、 $C_6H_2(2,2'-tert-Bu)_2(4-Me)$ 、 C_2H_4OMe 、 $C_2H_4NMe_2$ 、 $SiMe_3$ 、 $SiHMe_2$ 、F、 CF_3 、 C_2F_5 および C_4F_9 である。

【0012】下記の構造式で表される触媒が特に好適である：

【0013】

【化1】

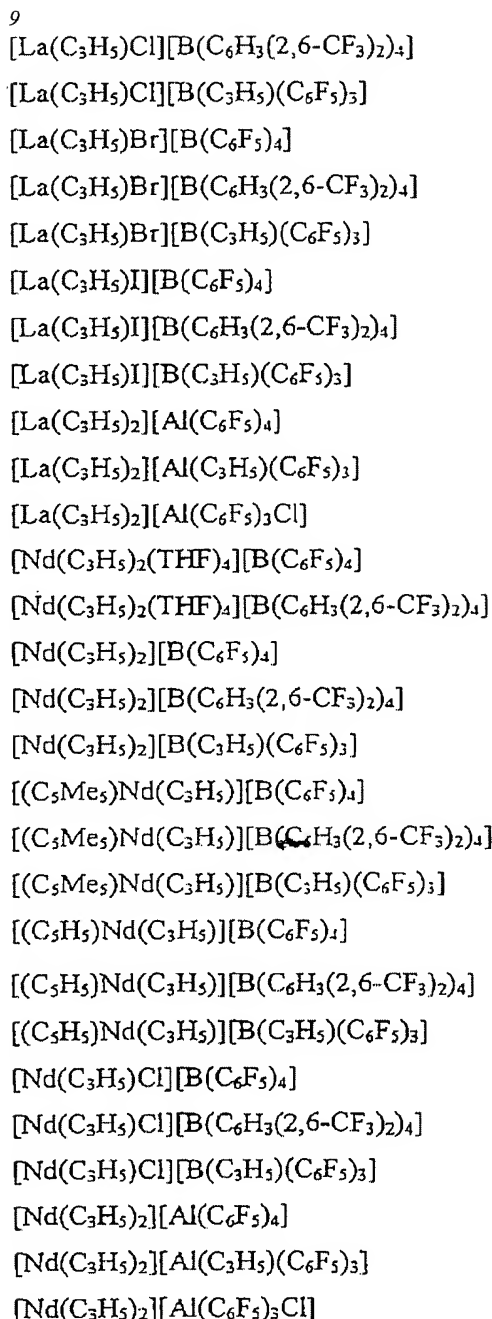
7

8

$[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{TMED})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{TMED})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_5\text{Me}_2)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_5\text{Me}_2)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_5\text{Me}_2)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_4\text{Me}_3)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_4\text{Me}_3)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[(\text{C}_9\text{H}_4\text{Me}_3)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
 $[(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-CF}_3)_2)_4]$
 $[(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
 $[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

【 0 0 1 4 】

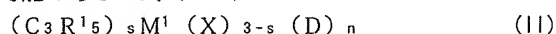
【 化 2 】



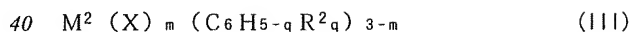
10

【0015】式(1)で表される触媒を重合で用いる時、これは単離形態で使用可能であるか、或はそれを生じさせた後に前以て単離を行うことなく溶解した形態で直接使用可能である。

【0016】触媒(1)の製造は例えば下記の如く実施可能である：式(11)



〔式中、 R^1 、 M^1 、 X 、 D および n は、上述した意味を有し、そして s は、1から3の任意数を表す〕で表される、三価希土類元素の中性 π -アリアル錯体と、式(11)



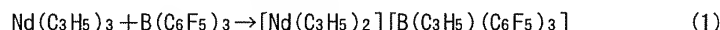
〔式中、 M^2 、 R^2 、 p および q は、上述した意味を有し、そして m は、0から2の任意数を表す〕で表されるルイス酸を、適切な不活性溶媒、例えばハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレンおよび／またはクロロベンゼンなど、エーテル類、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンおよび／またはジオキサンなど、チオエーテル類、例えばテトラヒドロチオフェンなど、第三級アミン類、例えばトリエチルアミンなど、並びに脂肪族、環状脂肪族および／または芳香族溶媒、例えば n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタ

11

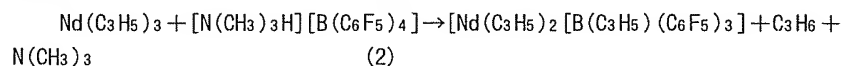
ン、シクロヘキサン、ベンゼンおよび／またはトルエン
など中で、この溶媒の融点から沸点の範囲の温度、好適
には-80から140℃、最も好適には-40から80℃



〔式中、M²、R²、pおよびqは、上述した意味を有
し、そしてmは、0から2の任意数を表す〕で表される
ブレンステッド酸を反応させるが、ここで、反応体 (I
I) : (I I I) または (I I) : (I V) のモル比を※



で表される例を用いて (I I) と (I I I) の一般的反 10 ★【0018】反応方程式 (2)
応を説明することができる。



で表される例を用いて (I I) と (I V) の一般的反応
を説明することができる。

【0019】得られる式 (I) で表される錯体は、使用
する反応条件および溶媒に応じて、付加化合物、例えば
希土類元素のアリル錯体にエーテル類またはアミン類が
結合している付加化合物などとして単離可能である。適
切なエーテル類およびアミン類の例は、ジエチルエーテ
ル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサ
ン、トリメチルアミン、トリエチルアミンまたはテトラ
メチルエチレンジアミンである。

【0020】式 (I I) で表される化合物の例には、三
価希土類元素の中性π-アリル錯体、例えばWO 96
/31544に既に記述されているアリル化合物などが
含まれる。また、このようなアリル錯体と他の化合物、
例えばエーテル類、アミン類および／またはアルカリ金
属もしくはアルカリ土類金属化合物、例えばLiR¹、
NaR¹、KR¹およびMgR¹₂ [ここで、R¹は、この 30
上に記述した通りである] などとの付加化合物を用いる
ことも可能である。

【0021】式 (I I) で表される下記の化合物が特に
適切である：

【0022】

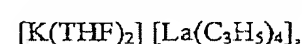
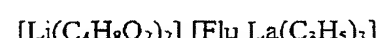
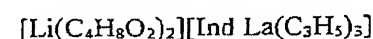
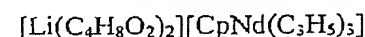
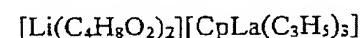
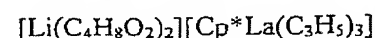
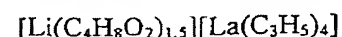
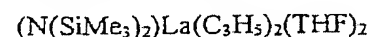
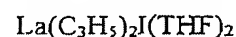
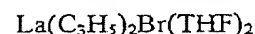
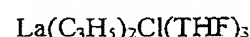
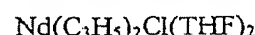
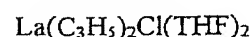
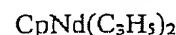
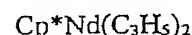
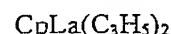
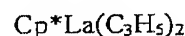
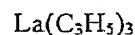
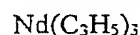
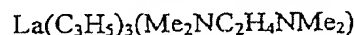
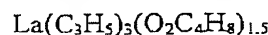
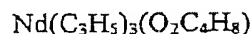
【化3】

12

*℃の範囲の温度で反応させるか、或は上記錯体と式 (I
V)

※1:0、1から100、好適には1:0、2から10、
最も好適には1:0、5から2にする。

【0017】反応方程式 (1)



【0023】ここで、

Cp* = C₅Me₅50 Cp = C₅H₅

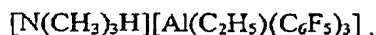
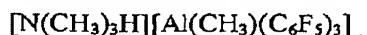
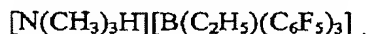
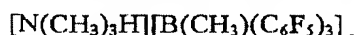
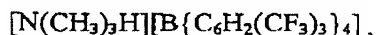
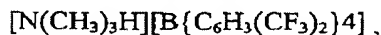
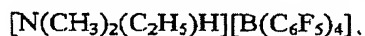
I n d = C₇H₅、および

F l u = C₉H₇

である。

【0024】アルカリもしくはアルカリ土類の有機金属化合物との付加化合物の場合に式(Ⅰ)で表される錯体を生じさせるには、その希土類元素と一緒に錯体を形成している2つのアニオンを除去する必要がある。次に、反応体(ⅠⅠ)：(ⅠⅠⅠ)または(ⅠⅠ)：(ⅠⅣ)を1：1、1から100、好適には1：1、2から10、最も好適には1：1、5から3のモル比で反応させる。

【0025】式(ⅠⅠⅠ)で表されるルイス酸として好適に用いる化合物は、フッ素原子またはフルオロアルキル基で置換されているフェニル基がⅠⅠⅠbの三価元素、例えばホウ素およびアルミニウムなどに少なくとも1つ結合している化合物である。この上に記述したフッ素置換フェニル基を2個または3個含むルイス酸が特に好適である。式(ⅠⅠⅠ)で表される適切なルイス酸の*



*例は、B(C₆F₅)₃、B(CH₃)(C₆F₅)₂、B

(C₂H₅(C₆F₅)₂、B(C₆H₄F₂)₃、B(C₆H₃

F₃)₃、B[C₆H₃(CF₃)₂]₃、B[C₆H₂(C

F₃)₃]₃、B(C₂H₅)₂[C₆H₃(CF₃)₂]、A l

(C₆F₅)₃、A l(CH₃)(C₆F₅)₂、A l(C₂H

5)(C₆F₅)₂、A l[C₆H₃(CF₃)₂] およびA l

[C₆H₂(CF₃)₃]₃である。

【0026】式(ⅠⅣ)で表されるブレンステッド酸と

して好適に用いる化合物は、フッ素原子またはC F₃基

10 で置換されているフェニル基がⅠⅠⅠbの三価元素、例

えばホウ素およびアルミニウムなどに少なくとも1つ結

合している化合物である。この上に記述したフッ素置換

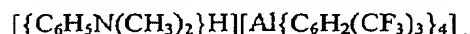
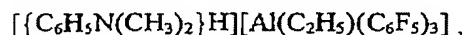
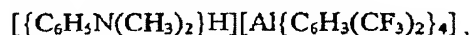
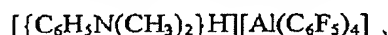
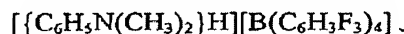
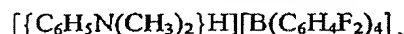
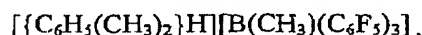
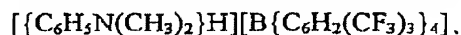
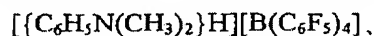
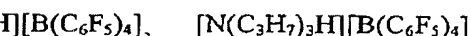
フェニル基を2個または3個含むブレンステッド酸が特

に好適である。式(ⅠⅣ)で表される適切なブレンステ

ッド酸の例は、

【0027】

【化4】



【0028】などである。

【0029】本発明はまた本発明に従う式(Ⅰ)で表される触媒を用いて不飽和化合物の重合を溶液中および気相中に行うことにも関する。

【0030】上記希土類のアリル錯体は酸素および水分に痕跡量でも非常に敏感なことから、このような触媒を用いた重合は、如何なる場合にも、特殊な要求を受ける、即ち重合用装置で高真空技術を用いる必要があり、そして溶媒、モノマー類および不活性ガスを特別に精製する必要がある。しかしながら、また、チーグラ・ナッタ触媒を用いた重合で通常用いられる如き装置で重合を実施することも可能であり、そして捕捉剤を適切な量で添加するならば、通常通り精製した溶媒、モノマー類および不活性ガスを用いて重合を実施することも可能で

ある。式(Ⅰ)で表される実際の触媒の生成および構造は捕捉剤の使用の影響を全く受けない。

【0031】捕捉剤として使用可能な物質には、触媒に悪影響を与える不純物、例えば痕跡量の酸素および水分などに対して十分に高い反応性を示しかつまた該触媒に対して化学的に不活性である[即ちカルボアニオン(carbanions)が触媒化合物(Ⅰ)のアリルカチオンに転移しない、従って三価希土類元素の中性アリル錯体の生成をもたらさず、かつ使用するモノマーの重合に関して本発明の意味でそれ自身が活性を示さない]有機金属化合物が含まれる。

【0032】捕捉剤として、好適には、PTEのⅠⅠaおよびⅠⅠⅠb族金属のアルキル誘導体、水素化物または混合アルキル/水素化物誘導体、例えば式：

$M^3 R^3 z$ (V)

〔式中、 M^3 は、元素周期律表のⅠⅠaもしくはⅠⅠb族金属であり、 R^3 は、炭素原子数が1から20の線状もしくは分枝アルキル基、 C_5-C_6 シクロアルキル基、炭素原子数が6から20の芳香族基、または水素原子を表し、そして z は、上記金属の原子価に応じて2から3の数であり、ここで、 z が3に等しい場合には3個の R^3 基の中の1つのみが水素原子であり得る〕で表される誘導体を用いる。

【0033】式(V)で表される適切な化合物の例には、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- n -プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジ- n -ブチルアルミニウムハイドライドおよびジイソブチルアルミニウムハイドライドが含まれる。

【0034】また、触媒化合物(I)を含む触媒にか或は化合物(I)と捕捉剤を含む触媒に共役ジェン(このジェンは上記触媒を用いて後で重合させるべきジェンと同じであってもよい)を添加しておくことも可能である。好適にはブタジエンおよびイソプレンを用いる。

【0035】使用する触媒化合物(I)と捕捉剤および／またはジェンの比率は幅広い範囲に渡って多様であり得る。触媒化合物(I)と捕捉剤のモル比を1:0から1:1000、好適には1:0.5から1:100、最も好適には1:1から1:20にする。触媒化合物(I)とジェンのモル比を1:0から1:10、000、好適には1:0から1:100、最も好適には1:0から1:10にする。

【0036】この上に記述した触媒はいろいろな方法で製造可能であり、例えば下記の方法を用いて製造可能である:個別に製造した触媒(I)を不活性な溶媒および／または希釈剤に溶解または懸濁させることで、この触媒が入っている溶液および／または懸濁液を調製する。また、式(ⅠⅠ)で表される化合物と式(ⅠⅠⅠ)および／または(ⅠⅣ)で表される化合物から触媒(I)を適切な溶媒および／または希釈剤中で製造して、それを追加的単離段階無しに用いることも可能であるが、この使用する化合物の少なくとも1つはその使用する溶媒に溶解する必要がある。更に、この上に記述した製造変法では、その全部にジェンを存在させてもよい。触媒(I)をインサイチュアで生じさせる場合の上記不活性溶媒および／または希釈剤の添加順、触媒(I)の添加順または個々の化合物の添加順ばかりでなく任意の捕捉剤および／またはジェンの添加順も任意に多様であり得る。

【0037】不活性溶媒および／または希釈剤として用いるハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレンおよびクロロベンゼンなど、並びに脂肪族、環状脂肪族および／または芳香族溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼンおよび／またはトルエンなどは個別にか或は混合物の状態で使用可能である。

【0038】溶液重合で用いるに適切な触媒をまた気相重合でも有利に用いようとする場合には、この触媒を不均一形態で製造する、即ちそれを不活性支持体材料に付着させることが推奨される。

【0039】重合反応中に不活性な様式で挙動する粒子状の無機固体およびまた粒子状の有機ポリマー固体を支持体材料として用い、これに10m²/g以上、好適には10から1000m²/gの比表面積(BET)および0.3から15ml/g、好適には0.5から12ml/gの細孔容積を持たせる。

【0040】この(BET)比表面積は通常様式[例えば、S. Brunauer; P.H. Emmet and Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60(2)(1938)309を参照]で測定した比表面積であり、そして上記細孔容積は遠心分離方法[M. McDaniel, J. Colloid Interface Sci. 78(1980)31]で測定した細孔容積である。

【0041】無機固体として特に適切に用いる物質には、シリカゲル、粘土、アルミノシリケート類、フレンチチョーク、ゼオライト類、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、無機酸化物、例えばシリカ、アルミナ、マグネシアおよびチタニアなどに加えて、炭化ケイ素などが含まれ、好適にはシリカゲル、ゼオライト類およびカーボンブラック、最も好適にはシリカゲルである。また、有機支持体材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンまたはポリブタジエンなどの使用も適切である。

【0042】上述した仕様に従う、従って使用に適切な上記無機固体は、例えば Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie、21巻の439頁以降(シリカゲル)、23巻の311頁以降(粘土)、14巻の633頁以降(カーボンブラック)、24巻の575頁以降および17巻の9頁以降(ゼオライト)などにより詳細に記述されている。

【0043】上記無機および有機ポリマー固体は個別にか或は互いの混合物として使用可能である。支持体材料100gに対して触媒化合物(I)を0.01から10g、好適には触媒化合物(I)を0.5から5g用いる。

【0044】支持体に固着させる触媒の調製はその使用する支持体材料に依存し、触媒化合物(I)および捕捉剤の製造では、支持体材料が触媒化合物(I)に対して示す反応性または式(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)および／または(ⅠⅣ)で表される個々の化合物に対して示す反応性が決定的である。

【0045】もしこの支持体材料が他の化合物に対して化学的に不活性である場合、即ちこの支持体材料と使用する他の化合物が全く反応を起こさない場合には、上記不活性溶媒および／または希釈剤の添加順も触媒化合物（I）の添加順も触媒化合物（I）製造用の個々の化合物の添加順も、また任意の捕捉剤およびジエンの添加順も任意に多様であり得る。

【0046】例えば、上記支持体材料を上記不活性な溶媒および／または希釈剤に入れてスラリー状にした後、それに上記捕捉剤を添加し、そして最後に触媒化合物（I）を添加してもよい或は触媒化合物（I）の製造で用いる化合物（II）、（III）および／または（IV）を添加してもよい。また、この直ぐ上に記述した方法を用いて触媒化合物（I）が入っている溶液を調製するか或は触媒化合物（I）と一緒に上記捕捉剤および／またはジエンが入っている溶液を調製して、この溶液を支持体材料（これは不活性溶媒および／または希釈剤に入っているスラリーであるか或は乾燥状態で存在する）に添加することも可能である。

【0047】この支持体材料が他の化合物に対して不活性でない場合、例えば支持体材料の表面にOH基が存在していて有機金属化合物に対して活性を示す場合には、知られているように、その得られる触媒の活性は個々の化合物の添加順に依存する。

【0048】このような場合、例えば上記支持体材料を上記不活性な溶媒および／または希釈剤に入れてスラリー状にした後、最初に上記捕捉剤を添加して所望時間反応させ、次に触媒化合物（I）を添加するか或は触媒化合物（I）の製造で用いる個々の化合物を添加しそして任意にまたジエンを添加してもよい。この場合、上記触媒化合物（I）の添加も触媒化合物（I）の製造で用いる個々の化合物の添加も任意のジエンの添加も任意の順で実施可能である。

【0049】使用する溶媒は全ての化合物に関して同一もしくは異なってもよい或は混合物の状態で使用可能である。所望時間後、その使用した溶媒および／または希釈剤を任意に真空下の蒸留で分離すると、その時点で、自由流れする固体として支持触媒が得られる。

【0050】上記不活性溶媒および／または希釈剤の使用量は幅広い範囲に渡って多様であり得る。経済上の理由でその量をできるだけ少なく保つ。最小量は個々の化合物の量および溶解度そして支持体材料の細孔容積に依存する。好適には、支持体材料100部当たり10から2000部の量で溶媒および／または希釈剤を用いる。

【0051】この触媒調製は幅広い温度範囲に渡って実施可能である。この温度は一般に上記不活性希釈剤および／または溶媒の融点と沸点の間の温度である。通常は-20から80℃の温度を用いる。

【0052】本発明に従う触媒は、不飽和化合物の重合、特に共役ジエン類、好適には1, 3-ブタジエン、

イソプレン、ペンタジエンおよび／またはジメチルブタジエンなどの重合で用いるに適切である。

【0053】この上に記述した触媒に共役ジエンを接触させると重合が起こる。溶液重合の場合には、上記モノマー類を溶媒および／または希釈剤に溶解させる。気相重合の場合には、気体形態で存在するモノマーを他のガス（希釈でか、熱の逸散でか、或は分子量の調節で用いる）と混合してもよい。

【0054】重合は1ミリバールから50バール、好適には1から20バールの圧力で実施可能である。重合を一般的には-20から250℃、好適には0から200℃、最も好適には20から160℃の温度で実施する。

【0055】通常用いる1つの態様では、1, 3-ブタジエンの溶液重合を例えば下記の如く実施する：この上に記述した如く溶媒および／または希釈剤中で製造した触媒化合物（I）を、任意に捕捉剤の有り無しおよび任意にジエンと一緒に、個別にか或は触媒混合物として、溶媒とブタジエンの混合物（溶媒：ブタジエンの比率は100：5から40重量%、好適には100：8から30重量%であり、使用する溶媒は同じか或は異なってもよい）に添加する。溶媒および重合条件に応じて0.5から30分の開始段階後に重合が始まり、これは熱の発生および溶液粘度の上昇で識別可能である。この重合を外温度調節の有り無しで行う。所望の変換率に到達した後、例えば水、カルボン酸および／またはアルコールなどを少量添加して触媒を失活させる。

【0056】このポリマーが入っている溶液を処理する前に、その溶液に通常安定剤、例えば立体障害フェノール類または芳香族アミン類などを通常量で加える。溶媒を蒸発させることでポリマー溶液の濃縮を行うか、非溶媒、例えばメタノール、エタノールまたはアセトンなどを用いて沈澱を起こさせるか、或は蒸気を用いて溶媒を留出させることで、ポリマーの単離を行う。乾燥を通常方法、例えば乾燥オープン、真空乾燥オープンまたはスクリーフィード乾燥機などを用いて行う。

【0057】本発明に従って生じさせるポリマー類は、使用する溶媒に応じていろいろな含有量で1, 4-シス二重結合を有し、その含有量は、例えば塩化メチレン中の重合条件では94-99%に相当し、そしてトルエン中の重合条件では78-79%に相当する。触媒の生成は捕捉剤の存在の直接的な影響を受けないが、捕捉剤を存在させると、特に触媒化合物（I）の触媒濃度が低い（この場合には不純物に対する感受性が非常に高い）場合、触媒活性を示す錯体が重合溶液中で安定になり、従って、触媒化合物（I）の活性が向上して、この化合物1モル当たりに生じるポリマー量が8000kg以上になる。

【0058】通常用いる1つの形態では、例えば気相重合に適した任意装置で1, 3-ブタジエンの気相重合を実施することができる。このように、攪拌反応槽、回転

反応槽もしくは流動床反応槽、またはこのような種類の反応槽の組み合わせを用いることができる。気相重合中に不活性な粉末媒体、例えばシリカゲルまたはカーボンブラックなどを添加することも可能であるが、本発明に従って記述する気相重合ではモノマーの添加を利用しそして／または温度を上昇させて圧力を若干上昇させることを通して、低いブタジエン圧で生じるゴム粒子の凝集を開始させないようにすることができることで、生成物の自由流れする性質が保持されることから、そのような添加を行う必要がないことを確認した。

【0059】気相重合の場合、本発明に従う触媒を、この粉末状の触媒を可動状態に保持するに適切な装置の中に導入する。これは例えば攪拌、回転または気体流れを用いて実施可能である。次に、気体空間内に最初に存在する不活性ガス、例えばアルゴンなどを気体状のモノマーに置き換える。直ちに重合が始まって温度が上昇する。このモノマーを反応槽に供給する時、これを任意に不活性ガスで希釈してもよく、そして温度が所望反応温度を越えないような供給速度で供給する。この反応温度は通常様式で加熱または冷却を行うことによって調整可能である。モノマーの供給を止めて重合を停止させる。このポリマーを公知様式で更に処理してもよく、例えば触媒を失活させそして公知の抗老化用媒体などでポリマーを処理してもよい。

【0060】以下に示す実施例を用いてここに記述する発明を明らかに示す。

【0061】

【実施例】実施例1から9で用いる溶媒の場合、この溶媒を、アルゴン雰囲気下、相当する精製用材料上で数時間沸騰させ〔THF（テトラヒドロフラン）の場合にはナトリウム／ベンゾフェノンで処理し、THF-d₈およびC₆D₆の場合にはナトリウム－カリウム合金で処理し、CH₂Cl₂の場合にはCaH₂およびモレキュラーシーブ4A）で処理した〕そしてアルゴン下で留出させた後、直ちに用いた。実施例10から26で用いるトルエン溶媒の場合、この溶媒を窒素下で共沸的に留出させた後、Al₂O₃カラムに通し、塩化メチレンの場合には、これをアルゴン下CaH₂上で数時間沸騰させ、留出させた後、不活性ガス下で貯蔵した。標準Schlenk技術〔S. Herzog, J. Dehnert, Z. Chem. 4(1964)1〕を用いて合成および重合をアルゴン下で実施した。溶液重合の場合、隔壁で密封したアルゴン下の0.5 lのボトル内で重合を実施した。IR分光法を用いてポリブタジエンの微細構造の測定を行った。

【0062】実施例1

[Nd(π-C₃H₅)₂(THF)₄][B(C₆H₅)₃(2,6-CF₃)₂)]の製造
この触媒錯体の製造では、5 mlのテトラヒドロフランに0.59 gのNd(π-C₃H₅)₃(O₂C₄H₈)が入っている溶液をアルゴン下でSchlenk容器に入

れ、それに20℃で[NMe₃H][B(C₆F₅)₄]を1.23 gの量で添加すると、これは30分以内に反応混合物に溶解した。この若干曇っている溶液を濾過で精製した後、真空下20℃で蒸発乾固させた。組成[Nd(π-C₃H₅)₂(THF)₄][B(C₆F₅)₄]錯体を1.75 g溶解させて触媒原料溶液を調製し、これを以下に記述する重合で用いた。

【0063】トルエン中の溶液重合

250 mlのSchlenk容器にアルゴン下で150 mlのトルエンに17.3 gの1,3-ブタジエンが入っている溶液を入れ、これに20℃で、トルエン中2モル規定のAl(i-C₄H₉)₃(=TIBA)溶液を捕捉剤として0.7 ml加えた。次に、この上に記述した触媒原料溶液を0.5 ml加えた（即ち[Nd(C₃H₅)₂(THF)₄][B(C₆F₅)₄]を146 μモル加えた）。重合を20℃で行いそして60分後に10 mlのメタノールを0.3 gのBKFと一緒に添加することで重合を停止させた。ポリマーをメタノール中で沈澱させ、真空乾燥オープンに入れて60℃で24時間乾燥させた。ポリブタジエンを10.2 g〔即ち70 kg(BR)/モル(Nd)/時の変換効率で59%の変換率〕得て、その1,4-シス単位含有量は57%で1,4-トランス単位含有量は41%で1,2単位含有量は2%であった。

【0064】CH₂Cl₂中の溶液重合

250 mlのSchlenk容器にアルゴン下で75 mlのトルエンに11.6 gの1,3-ブタジエンが入っている溶液を入れ、これに5℃で、トルエン中2モル規定のTIBA溶液を捕捉剤として0.35 ml加えた。次に、この上に記述した触媒原料溶液を0.25 ml加えた（即ち[Nd(C₃H₅)₂(THF)₄][B(C₆F₅)₄]を73 μモル加えた）。溶液粘度の上昇を伴って温度がかなり上昇し、これは触媒を添加して20秒後にも確認された。1分後に10 mlのメタノールを0.3 gのBKFと一緒に添加することで重合を停止させた。ポリマーをメタノール中で沈澱させ、真空乾燥オープンに入れて60℃で24時間乾燥させた。ポリブタジエンを10.9 g〔即ち8900 kg(BR)/モル(Nd)/時の変換効率で94%の変換率〕得て、その1,4-シス単位含有量は88%で1,4-トランス単位含有量は10%で1,2単位含有量は2%であった。

【0065】実施例2から14

NMR分光測定による触媒(I)生成反応の特徴付け
表1に示すデータに従い、そこに示す量的比率および個々の溶媒中で、式(II)で表される希土類の中性アリル錯体と式(III)または(IV)で表される化合物

を25℃で反応させ、そしてその反応溶液をNMR分光測定で特徴付けた。この試験全部で反応が完結してアリル錯体(I)が生成したことを確認した。

*【0066】
【表1】

表1: 化合物(II): (III)を等モル比である1:1および1:2の比率で用いてアリル錯体(I)の生成反応を25℃で行っている間に観察したホウ酸塩およびアルミン酸塩の¹¹Bおよび²⁷Al NMR分光測定シフト

| 番号 | 化合物(II) | 化合物(III) | 溶媒 | ¹¹ B ppm | ²⁷ Al ppm |
|----|--|--|---------------------------------|---------------------|----------------------|
| 2 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ (ジオキサン) _{1.5} | B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 3 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ (HMPT) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | C ₆ D ₆ | -13.7/-14.6 | |
| 4 | [Li(ジオキサン) _{1.5}][La(π -C ₃ H ₅) ₃] | 2 B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 5 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ Cl(THF) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 6 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ Cl(THF) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | CH ₂ Cl ₂ | -14.0 | |
| 7 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ Br(THF) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 8 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ I(THF) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 9 | Cp*La(π -C ₃ H ₅) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 10 | Cp*La(π -C ₃ H ₅) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 11 | Cp*La(π -C ₃ H ₅) ₂ | B(C ₆ F ₅) ₃ | THF-d ₈ | -13.4 | |
| 12 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ N(SiMe ₃) ₂ (THF) | Al(C ₆ F ₅) ₃ (OEt) ₂ | THF-d ₈ | | 122.7 |
| 13 | La(π -C ₃ H ₅) ₃ (ジオキサン) _{1.5} | 2 Al(C ₆ F ₅) ₃ (OEt) ₂ | THF-d ₈ | | 122.6 |
| 14 | [Li(ジオキサン) _{1.5}][La(π -C ₃ H ₅) ₃] | Al(C ₆ F ₅) ₃ (OEt) ₂ | CH ₂ Cl ₂ | | 130 |

【0067】この得た錯体(I)が示す重合活性の試験では、NMR管をアルゴン下のSchlenk容器内で粉々に砕いて溶媒を真空下の蒸留で除去しそしてこのようにして得た触媒をトルエン中2モル規定のブタジエン溶液を約5ml用いて処理した。各場合とも1時間の反応時間後に溶液の粘度が上昇し、それによって重合活性を検出することができた。この得たポリマーの単離は行

【0068】実施例15から18

触媒化合物[Nd(C₃H₅)₂][B(C₃H₅)(C₆F₅)₃][捕捉剤を用いないで化合物(II)と(III)からインサイチューで生じさせた]を用いた溶液重合

Nd(C₃H₅)₃を化合物(II)として用いそしてB(C₆F₅)₃を化合物(III)として用いてインサイ

表 2

| 番号 | Nd(C ₃ H ₅) ₃ | B(C ₆ F ₅) ₃ * | 溶 媒 | ブタジエン | 1 | BR | CE** | シス | トランス | 1,2 |
|----|---|--|---------------------------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|
| 15 | 29.8mg | 0.59ml | 10ml CH ₂ Cl ₂ | 3.0g | 20分 | 1.3g | 35 | 96.8% | 1.2% | 2.0% |
| 16 | 16.3mg | 0.32ml | 150ml CH ₂ Cl ₂ | 12.1g | 2.5時間 | 2.3g | 17 | 96.2% | 1.5% | 2.4% |
| 17 | 18.4mg | 0.37ml | 150ml トルエン | 14.8g | 16時間 | 5.1g | 3 | 78.6% | 18.9% | 2.6% |
| 18 | 20.7mg | 0.41ml | 150ml トルエン | 7.1g | 1.8時間 | 5.3g | 38 | 79.4% | 18.1% | 2.5% |

【0070】B(C₆F₅)₃*:トルエン中10%溶液; CE** [kg(BR)/モル(Nd)/時]
実施例19から25

触媒化合物[Nd(C₃H₅)₂][B(C₃H₅)(C

※チューで生じさせた触媒を利用した1,3-ブタジエンの溶液重合として試験を実施した:表2を参照。Nd(C₃H₅)₃を限定した量でアルゴン下の小型ガラス管内で溶融させ、それを重合用容器に、溶媒をいろいろな量で入れそして1,3-ブタジエンをいろいろな量で入れかつB(C₆F₅)₃(トルエン中10%溶液として使用)を化合物(II)に対して1モル当量で入れた溶液と一緒に入れた。このガラス管を振とうして粉々に壊した。重合を20℃の均一溶液中で実施しそして10mlのメタノールを0.3gのBKFと一緒に添加することで重合を停止させた。ポリマーをメタノール中で沈澱させ、真空オープンに入れて60℃で乾燥させた。

【0069】

【表2】

6F₅)₃ (19-24) および [Nd(C₃H₅)₂][B(C₆F₅)₄] (25) [化合物(II)と(III)または(IV)と捕捉剤を用いてインサイチューで生じさせた]を用いた溶液重合

Nd(C₃H₅)₃を化合物(ⅠⅠ)として用い、B(C₆F₅)₃を化合物(ⅠⅠⅠ)として用いるか或は[C₅H₅NMe₂H][B(C₆F₅)₄]を化合物(ⅠⅣ)として用いそしてトリイソブチルアルミニウム(TIBA)を捕捉剤として用いることで構成させた触媒を利用した1, 3-ブタジエンの溶液重合として試験を実施した：表3を参照。Nd(C₃H₅)₃を限定した量でアルゴン下の小型ガラス管内で溶融させ、それを重合用容器に、溶媒をいろいろな量で入れそして1, 3-ブタジエンをいろいろな量で入れかつTIBAおよびB(C₆F₅)₃ または[C₅H₅NMe₂H][B(C₆F₅)₄]をネオジ*

表 3

| 番号 | Nd(C ₃ H ₅) ₃ | 共 触 媒 | TIBA ^b | 溶 媒 | C ₄ H ₆ | t |
|----|---|---|-------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------|
| 19 | 19.7mg | 0.78ml (2) B(C ₆ F ₅) ₃ ^a | 0.92ml (5) | 150ml CH ₂ Cl ₂ | 31.2g | 5 分 |
| 20 | 18.2mg | 0.36ml (1) B(C ₆ F ₅) ₃ ^a | 0.85ml (5) | 150ml CH ₂ Cl ₂ | 33.6g | 5 分 |
| 21 | 7.7mg | 0.15ml (1) B(C ₆ F ₅) ₃ ^a | 0.36ml (5) | 150ml CH ₂ Cl ₂ | 26.3g | 5 分 |
| 22 | 19.9mg | 0.79ml (2) B(C ₆ F ₅) ₃ ^a | 0.93ml (5) | 150ml CH ₂ Cl ₂ | 19.6g | 25 分 |
| 23 | 11.1mg | 0.22ml (1) B(C ₆ F ₅) ₃ ^a | 1.0ml (10) | 150ml CH ₂ Cl ₂ | 49.8g | 20 分 |
| 24 | 16.9mg | 0.34ml (1) B(C ₆ F ₅) ₃ ^a | 0.85ml (5) | 150ml トルエン | 19.5g | 95 分 |
| 25 | 7.6mg | 1.00ml (1) [C ₅ H ₅ NMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄] ^c | 1.42ml (20) | 150ml CH ₂ Cl ₂ | 16.8g | 2 分 |

表 3 (続き)：

| 番号 | BR | CE* | 1,4-シス | 1,4-トランス | 1,2 | Mn ^d | Mw ^e | Mw/Mn | [η] |
|----|-------|------|--------|----------|------|-----------------|-----------------|-------|------|
| 19 | 22.0g | 3584 | 92.7% | 6.3% | 1.0% | 158,000 | 756,000 | 4.8 | 3.20 |
| 20 | 22.5g | 3888 | 93.6% | 5.5% | 0.9% | 133,000 | 608,800 | 4.6 | 2.98 |
| 21 | 10.2g | 4251 | 98.1% | 0.8% | 1.1% | 170,000 | 495,000 | 2.9 | 3.42 |
| 22 | 12.6g | 406 | 97.2% | 1.8% | 1.0% | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 23 | 9.1g | 658 | 98.9% | 0.6% | 0.5% | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 24 | 9.4g | 94 | 77.9% | 19.4% | 2.7% | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 25 | 8.2g | 857 | 91.2% | 7.4% | 1.4% | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |

【0072】a： トルエン中10%のB(C₆F₅)₃溶液；括弧内：モル(B)/モル(Nd)

b： トルエン中0.4モル/lのTIBA溶液；括弧内：モル(AI)/モル(Nd)

c： CH₂Cl₂中0.0266モル/lの[P h N M e₂H][B(C₆F₅)₄]溶液；括弧内：モル(AI)/モル(Nd)

d： Mn(g/モル)；粘度測定で測定

e： Mw(g/モル)；光散乱で測定

CE*：kg(BR)/モル(Nd)/時

実施例26

触媒化合物[Nd(C₃H₅)₂][B(C₃H₅)(C₆F₅)₃]が入っている溶液と捕捉剤を用いて処理した、支持体材料と捕捉剤を含む触媒

a) 支持体の前処理：Grace Davisonが供給しているBET比表面積が300m²/gのシリカゲルを支持体として用いた。平均粒子サイズは50μmであった。このシリカゲルを250℃で24時間乾燥さ

*ム化合物に関して限定した量で入れた溶液と一緒に入れた。このガラス管を振とうして粉々に壊した。実施例19-21では、約3分後に温度が急激に20℃から約55℃にまで上昇した。実施例22-25では外部冷却を用いて20℃の均一溶液中で実施した。10mlのメタノールを0.3gのBKFと一緒に添加することで重合を停止させた。ポリマーをメタノール中で沈澱させ、真空オープンに入れて60℃で乾燥させた。

【0071】

【表3】

せた。この乾燥シリカゲルを200mlのn-ヘキサンに28.6g入れて懸濁液を生じさせ、この懸濁液を攪拌しながらこれにTIBAを17.9ml滴下した。この反応溶液を25℃で1時間攪拌した後、この処理したシリカゲルを濾別し、n-ヘキサンで洗浄した後、真空下で乾燥させた。

【0073】b) 触媒の調製：5mlの塩化メチレンに8.8mgのNd(C₃H₅)₃が入っている溶液を20℃で攪拌しながらこれにトルエン中0.03モル規定のB(C₆F₅)₃溶液を1.1mlおよびTIBAの0.4モル規定溶液を0.83ml加えた。この得た触媒溶液を10分間熟成させた後、a)に記述した支持体1.57gに添加して、その懸濁液を20℃で10分間攪拌した。溶媒を真空下20℃で留出させることで、自由流れする粉末を単離した。

【0074】c) 重合：この触媒を磁気攪拌機と圧力計と気体用付属具を取り付けたフラスコから成る重合用装置にアルゴン下で導入した。この装置の真空排気を行

った後、それを気体状のブタジエンで満たした。このバッチの温度を水浴で40℃に調整した。重合中、磁気攪拌機を用いて触媒を連続的に動かした。重合容器内のブタジエン圧を、このモノマーを連続添加することで1100から500ミリバールの範囲に保持した。重合用容器内の圧力低下の度合を用いて重合を追跡した。30分後、1, 4-シス単位を95.5%と1, 4-トランス単位を4%と1, 2単位を0.5%含むポリブタジエンを2.6g得た。

【0075】実施例27

触媒化合物 $[Nd(C_3H_5)_2][B(C_3H_5)(C_6F_5)_3]$ が入っている溶液と捕捉剤を用いて処理した、支持体材料と捕捉剤を含む触媒

a) 支持体の前処理を実施例26と同様に行った。

【0076】b) 触媒の調製：a)に記述した支持体2.4gに、それに前以て熟成を受けさせることなく攪拌しながら20℃で、0.4モル規定のTIBAを0.83ml、塩化メチレンに8.8gのトリス(アリル)ネオジウム $Nd(C_3H_5)_3$ が入っている溶液を5ml、そしてトルエン中0.03モル規定の $B(C_6F_5)_3$ 溶液を1.1ml続けて加えた。この懸濁液を20℃で10分間攪拌した。溶媒を真空下20℃で留出させることで、自由流れする粉末を単離した。

【0077】c) 重合：実施例26c)に記述した如き重合を20℃の温度で実施した。30分後に得たポリブタジエンは1.2gであり、120分後に得たポリブタジエンは2.5gであり、この生成物は1, 4-シス単位を88.1%と1, 4-トランス単位を9.3%と1, 2単位を2.6%含有していた。

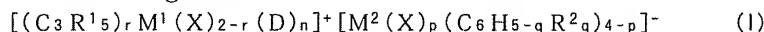
【0078】実施例28

触媒化合物 $[Nd(C_3H_5)_2][B(C_3H_5)(C_6F_5)_3]$ が入っている溶液を用いて処理した、支持体材料と捕捉剤を含む触媒

a) 支持体の前処理を実施例26と同様に行った。

【0079】b) 触媒の調製：5mlの塩化メチレンに14.5mgの $Nd(C_3H_5)_3$ が入っている溶液を20℃で攪拌しながらこれにトルエン中0.03モル規定の $B(C_6F_5)_3$ 溶液を1.8ml加えた。この得た触媒溶液を10分間熟成させた後、a)に記述した支持体1.95gに添加して、この懸濁液を20℃で5分間攪拌した。溶媒を真空下20℃で留出させることで、自由流れする粉末を単離した。

【0080】c) 重合：実施例26c)に記述した如き重合を20℃で11分間そして次に50℃で実施した。30分後に得たポリブタジエンは1.8gであり、3時間後に得たポリブタジエンは8.2gであり、この*



[式中、 M^1 は、原子番号が21、39、57から71の希土類の三価元素を表し、Xは、同一もしくは異なり、アニオンを表し、Dは、同一もしくは異なり、中性

*生成物は1, 4-シス単位を96.6%と1, 4-トランス単位を2.2%と1, 2単位を1.2%含有していた。

【0081】実施例29

式(I I I)で表される化合物も式(I V)で表される化合物も用いないで式(I I)で表される化合物が入っている溶液と捕捉剤を用いて処理した、支持体材料と捕捉剤を含む触媒を利用した比較実施例

a) 支持体の前処理を実施例26と同様に行った。

10 【0082】b) 触媒の調製：5mlの塩化メチレンに14.5mgの $Nd(C_3H_5)_3$ が入っている溶液を20℃で攪拌しながらこれにトルエン中0.89モル規定のTIBA溶液を0.6ml加えた。この得た触媒溶液を10分間熟成させた後、a)に記述した支持体1.44gに添加して、この懸濁液を20℃で5分間攪拌した。溶媒を真空下20℃で留出させることで、自由流れする粉末を単離した。

20 【0083】c) 重合：実施例26c)に記述した如き重合を50℃で実施した。3時間後に得たポリブタジエンは0.3gであり、これの微細構造の測定は行わなかった。

【0084】実施例30

触媒化合物 $[Nd(C_3H_5)_2][B(C_3H_5)(C_6F_5)_3]$ が入っている溶液と捕捉剤を用いて処理した、支持体材料と捕捉剤を含む触媒

a) 微孔性ポリプロピレンを支持体として用い、これを使用前に真空下75℃で3時間乾燥させた。

30 【0085】b) 触媒の調製：7mlの塩化メチレンに14.9mgの $Nd(C_3H_5)_3$ が入っている溶液を20℃で攪拌しながらこれにトルエン中0.03モル規定の $B(C_6F_5)_3$ 溶液を1.83mlおよびトルエン中0.89モル規定のTIBA溶液を0.62ml加えた。この得た触媒溶液を15分間熟成させた後、a)に記述した支持体2.22gに添加して、この懸濁液を20℃で5分間攪拌した。溶媒を真空下20℃で留出させることで、自由流れする粉末を単離した。

40 【0086】c) 重合：実施例26c)に記述した如き重合を20℃で11分間そして次に50℃で実施した。30分後に得たポリブタジエンは5.0gであり、3時間後に得たポリブタジエンは15.1gであり、この生成物は1, 4-シス単位を93.0%と1, 4-トランス単位を6.4%と1, 2単位を0.6%含有していた。

【0087】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0088】1. 式(I)

の供与体配位子を表し、 M^2 は、元素周期律表(P T E)[F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chem, 第4版, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 198

5] の I I I b 族元素を表し、 R^1 は、同一もしくは異なり、水素、任意にヘテロ原子を 1 つ以上含んでもよくて線状もしくは分枝していてもよい飽和もしくは一不飽和もしくは多不飽和 C_1-C_{30} アルキル基もしくは C_5-C_{30} シクロアルキル基を表すか、任意にヘテロ原子を 1 つ以上含んでもよくて任意に C 原子数が 1 から 30 のアルキル、アルキニルもしくはアルケニル基でか或は炭素原子数 6 から 30 のフェニル基で一置換もしくは多置換されていてもよくそして炭素原子数が 6 から 30 の他の芳香族化合物と一緒に縮合していてもよい C_6-C_{30} アリール基を表すか、或は C 原子数が 1 から 30 のアルキル、アルケニルもしくはアルキニル基でか或は C 原子数 6 から 30 のフェニル基で置換されているシリル基を表し、 R^2 は、同一もしくは異なり、フッ素原子、または炭素原子数が 1 から 10 のフルオロアルキル基を表し、 n は、0 から 10 の任意数を表し、 p は、0 から 3 の任意数を表し、 q は、1 から 5 の任意数を表し、そして r は、1 から 2 の任意数を表す] で表される、希土類のアリル錯体を基とする触媒。

【0089】2. 式

$M^3 R^3 z$

[式中、 M^3 は、元素周期律表の I I a もしくは I I I b 族金属であり、 R^3 は、炭素原子数が 1 から 20 の線状もしくは分枝アルキル基、 C_5-C_{30} シクロアルキル基、炭素原子数が 6 から 20 の芳香族基、または水素原子を表し、そして z は、上記金属の原子価に応じて 2 から 3 の数であり、ここで、 z が 3 に等しい場合には 3 個の R^3 基の中の 1 つのみが水素原子であり得る] で表さ

れる有機金属化合物の形態の捕捉剤が触媒 (I) に添加されていて触媒 (I) と捕捉剤のモル比が 1 : 0 から 1 : 1000 であることを特徴とする第 1 項記載の触媒。

【0090】3. $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積 (BET) と 0.3 から 15 ml/g の細孔容積を示す不活性な粒子状の無機もしくは有機固体が該触媒に添加されていて該触媒の使用量が支持体材料 100 g 当たり 0.01 g から 10 g の量であることを特徴とする第 1 項または第 2 項記載の触媒。

【0091】4. 第 1 項記載の触媒を製造する方法であって、式 (I I)

$(C_3 R^1)_s M^1 (X)_{3-s} (D)_n$

[式中、 R^1 、 M^1 、 X 、 D および n は、第 1 項に記述した意味を有する] で表される化合物と式

$M^2 (X)_m (C_6 H_5 - q R^2)_q)_{3-m}$

で表される化合物または式

$[(D)_n H] + [M^2 (X)_r (C_6 H_5 - q R^2)_q)_{4-r}]$

で表される化合物 [式中、 M^2 、 X 、 R^2 、 D 、 n 、 p および q は、第 1 項に記述した意味を有し、 m は、0 から 2 の任意数であり、そして s は、1 から 3 の任意数である] を、化合物 (I I) : 化合物 (I I I) または (I V) のモル比を 1 : 0.1 から 10 にして、不活性溶媒および/または希釈剤中、 -80 から 140°C の温度で反応させることを特徴とする方法。

【0092】5. 不飽和化合物、特に共役ジエン類を溶液中および気相中で重合させるための第 1 項記載触媒の使用。

フロントページの続き

(72) 発明者 ルドルフ・タウベ
ドイツ 83534 フライジング・ハクストハウ
ゼン 9 アー

(72) 発明者 シュテフェン・マイバルト
ドイツ 06217 メルゼブルク・イカルスシュ
トラーク 8